

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年12 月23 日 (23.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/111135 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09B 69/00, 5/22,  
47/16, 48/00, B41M 5/00, C09D 11/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008204

(22) 国際出願日: 2004 年6 月11 日 (11.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-167523 2003 年6 月12 日 (12.06.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日精化  
工業株式会社 (DAINICHISEIKA COLOR & CHEM-  
ICALS MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中  
央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 道衛 (NAKA-  
MURA, Michiei) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日  
本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会  
社内 Tokyo (JP). 小磯 英之 (KOISO, Hideyuki) [JP/JP];  
〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番  
6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 坂井 尚之  
(SAKAI, Naoyuki) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日  
本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会  
社内 Tokyo (JP). 座間 義之 (ZAMA, Yoshiyuki) [JP/JP];  
〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番  
6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 野上 敦  
(NOGAMI, Atsushi) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区  
日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式  
社内 Tokyo (JP). 嶋中 博之 (SHIMANAKA, Hiroyuki)  
[JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木  
誠七 (SASAKI, Seishichi) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中  
央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株  
式会社内 Tokyo (JP). 西勝 宏明 (SAIKATSU, Hiroaki)  
[JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目  
7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 吉田 勝広, 外 (YOSHIDA, Katsuhiko et al.);  
〒1010025 東京都千代田区神田佐久間町三丁目30番  
地 アコスビル Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: HYDROPHILIC COLORING MATTER FOR RECORDING IMAGE, AQUEOUS COLORING AGENT FOR  
RECORDING IMAGE, METHOD AND DEVICE FOR RECORDING IMAGE

(54) 発明の名称: 画像記録用親水性色素、画像記録用水性着色剤、画像記録方法および画像記録装置

(57) Abstract: A hydrophilic coloring matter for recoding an image, characterized in that it is represented by the following general formula (1): [organic pigment]-[connecting group]-[hydrophilic compound] (1) (wherein [organic pigment] is a hydrophobic coloring matter having no hydrophilic group in itself, [connecting group] is a group connecting the above [organic pigment] with the [hydrophilic compound] and also interrupting the influence of [hydrophilic compound] upon the above [organic pigment], and [hydrophilic compound] is an anionic, cationic and/or nonionic hydrophilic compound). The above hydrophilic coloring matter can form an image being excellent in printing characteristics such as chroma, gloss, density, light fastness and abrasion resistance and can provide an ink being excellent in physical properties such as long period storage stability and stability on a machine.

(57) 要約: 彩度、光沢、濃度、耐光性、耐摩擦性などの印字品質に優れた画像を与える色素、長期保存性、機上安定性などの物性に優れたインクを与える親水性色素を提供することができる、下記の一般式(1)で表されることを特徴とする画像記録用親水性色素である。 [有機顔料] - [連結基] - [親水性化合物] (1) (上記式における[有機顔料]はそれ自身親水性基を有しない疎水性色素であり、[連結基]は上記「有機顔料」と「親水性化合物」とを連結するとともに、上記「有機顔料」に対する「親水性化合物」の影響を遮断する基であり、[親水性化合物]はアニオン性、カチオン性および/またはノニオン性の親水性化合物である。)

WO 2004/111135 A1

## 明 細 書

### 画像記録用親水性色素、画像記録用水性着色剤、画像記録方法および 画像記録装置

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、画像記録用親水性色素(以下単に「親水性色素」という)、画像記録用水性着色剤(以下単に「水性着色剤」という)、それらを使用した画像記録方法および画像記録装置に関する。

#### 背景技術

- [0002] 近年、インクジェットプリンター(以下単に「プリンター」という)は水性インク(以下単に「インク」という)を使用する代表的な画像記録装置としては広く普及している。さらに、プリンターの高品質化により、該プリンターの用途も一般文書記録、カラー文書記録、カラー年賀状作成、カラー写真印画、大型図面作成、大型広告描画用などに広がり、また、該プリンターの利用者についても、事務用、業務用の利用者のみならず、上記以外のパーソナルの利用者にも広がり、さらに印刷工業分野のコンピューター・ツー・プレート的发展に伴い、簡易印刷用、校正刷り用などの一般印刷用途にも広がっている。

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0003] そのような背景から被記録体、特に光沢紙、アート紙などのコート紙に画像を形成するに際しては、彩度、光沢、濃度、耐光性、耐摩擦性などの印字品質に優れ、また、インクとした場合にも長期保存性、機上安定性などの物性に優れたインク用親水性色素が要求されている。
- [0004] 色材として水溶性染料を含むインクを用いることで彩度、光沢、濃度などについては印字直後では良好な印字画像が得られている。これらの水溶性染料としては従来木綿の染色などに使用されてきた直接染料あるいはナイロンの染色などに使用されてきた酸性染料が使用されている。
- [0005] これらの染料は、水に溶解させて木綿やナイロンを染色するためにスルホン基やカ

ルボキシル基などの水溶性基を有している。これらのスルホン基やカルボキシル基は、染料の助色団として発色団に直接的に影響を及ぼし、また、繊維に対する染着機能を有しているが、染色物の耐光性の面では、染色物の耐光性を著しく低下させるという欠点を有している。同様に、油溶性染料におけるスルホンアミド基も該染料による染色物または着色物の耐光性を著しく低下させている。

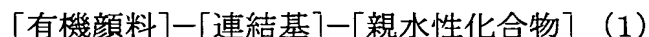
[0006] また、顔料の水性分散液を使用したインクにおいては、該インクを用いて形成される画像の鮮明性、色の冴え、色濃度などの向上を図るため、インク中の顔料の微細化が進んでいるが、このような微粒子化顔料を用いても、染料インクによって得られる画像と比べ、上記画像品質における十分な改良効果を示しているとは言えなかった。

[0007] 本発明者らはかかる問題点を解決すべく鋭意研究した結果、顔料に連結基を介して親水性化合物を連結した色素が、インクの水性媒体に十分な溶解力を有し、かつ上記色素を含むインクによる画像の耐光性などが顕著に改善されることを見出した。

[0008] 本発明者らはかかる知見に基づき、水性着色剤、特にプリンター用のインクにおいて、彩度、光沢、濃度、耐光性、耐摩擦性などの印字品質に優れた画像を与える色素、長期保存性、機上安定性などの物性に優れたインクを与える親水性色素の提供を目的としてさらに検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

#### 課題を解決するための手段

[0009] すなわち、本発明は、下記の一般式(1)で表されることを特徴とする親水性色素を提供する。



(上記式における[有機顔料]はそれ自身親水性基を有しない疎水性色素であり、[連結基]は上記「有機顔料」と「親水性化合物」とを連結するとともに、上記「有機顔料」に対する「親水性化合物」の影響を遮断する基であり、[親水性化合物]はアニオン性、カチオン性および／またはノニオン性の親水性化合物である。)

[0010] 上記本発明の親水性色素においては、前記疎水性色素が、フタロシアニン、アンスラキノン、ペリレン、ペリノン、ジオキサジン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、インジゴ・チオインジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、金属錯体、アゾ、高分子アゾ、アゾメ

チン基を含むアゾおよびアゾメチン顔料からなる群から選ばれること；前記連結基が、アルキレン基、s-トリアジニル基、s-トリアジニルー(2, 4-)ジアミノ基、s-トリアジニル(2, 4-)ジオキシ基、s-トリアジニルー(2-)アミノ(4-)オキシ基、s-トリアジニルー(2, 4-)ジアミノアルキル基、s-トリアジニルー(2-)アミノアルキルー(4-)オキシ基からなる群から選ばれることが好ましい。

- [0011] また、本発明は、前記本発明の親水性色素と水性媒体とからなることを特徴とする水性着色剤、前記本発明の親水性色素あるいは上記本発明の水性着色剤を使用することを特徴とする画像記録方法、該画像記録方法によって得られた画像記録物、前記本発明の親水性色素あるいは前記本発明の水性着色剤を、画像記録剤として搭載していることを特徴とする画像記録装置を提供する。該記録装置としては、インクジェットプリンターが好ましい。

#### 発明の効果

- [0012] 本発明によれば、水性着色剤、特にプリンター用のインクにおいて、彩度、光沢、濃度、耐光性、耐摩擦性などの印字品質に優れた画像を与える色素、長期保存性、機上安定性などの物性に優れたインクを与える親水性色素が提供される。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0013] 以下に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

本発明を特徴づける「有機顔料」とは、それ自身親水性基を有しない、分子量が大きい疎水性色素を意味し、具体的にはフタロシアニン、アンスラキノン、ペリレン、ペリノン、ジオキサジン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、インジゴ・チオインジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、金属錯体、アゾ、高分子アゾ、アゾメチン基を含むアゾおよびアゾメチン顔料からなる群から選ばれる有機顔料を意味している。

- [0014] 従来、顔料の耐光性は8級から1級の区分ないしはE級、VG級、G級、F級、P級で表示されているが、本発明で使用する顔料としては、6級あるいはG级以上、好ましくは7級あるいはVG级以上、さらに好ましくは8級あるいはE级以上の顔料が挙げられる。顔料の耐光性は顔料の分子構造、または顔料の結晶性によって決まるが、本発明では、顔料の分子構造に基づき耐光性が優れる顔料を使用することによって、高い耐光性を有する本発明の親水性色素が得られる。従って、本発明において好まし

い顔料としては、上記連結基を導入することが可能な置換基を有し、かつ高耐光性を有している高級顔料が好ましい。

- [0015] 上記の好ましい顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料としては銅フタロシアニンブルー(C. I. ピグメントブルー15)、アルミニウムフタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー(C. I. ピグメントブルー16)、銅フタロシアニン部分ブROM化グリーン、銅フタロシアニン部分クロル化グリーンなどが挙げられる。
- [0016] アンスラキノン顔料としてはフタロイルアミドイエロー(C. I. ピグメントイエロー123)、フラバンスロン(C. I. ピグメントイエロー24)、アントラピリミジンイエロー(C. I. ピグメントイエロー108)、C. I. バットイエロー48、ピランスロンオレンジ(C. I. ピグメントオレンジ40)、C. I. ピグメントレッド177、ジブROMアントアントロン(C. I. ピグメントレッド168)、インダンスロンブルー(C. I. ピグメントブルー60)などが挙げられる。
- [0017] ペリレン顔料としてはペリレンレッド189(C. I. ピグメントレッド189)、ペリレンレッド190(C. I. ピグメントレッド190)、C. I. ピグメントレッド149などが挙げられ、ペリノン顔料としてはペリノンオレンジ(C. I. ピグメントオレンジ43) ペリノンレッド(C. I. ピグメントレッド194)などが挙げられる。
- [0018] ジオキサジン顔料としてはジオキサジンバイオレット(C. I. ピグメントバイオレット23)などが挙げられ、キナクリドン顔料としてはキナクリドンレッド(C. I. ピグメントバイオレット19)、キナクリドンマゼンタ(C. I. ピグメントレッド122)、ジクロロキナクリドン(C. I. ピグメントレッド209)などが挙げられる。
- [0019] ジケトピロロピロール顔料としてはジケトピロロピロールレッド(C. I. ピグメントレッド254および255)などが挙げられ、インジゴ・チオインジゴ顔料としてはチオインジゴレッド(C. I. ピグメントレッド87)、チオインジゴマゼンタ(C. I. ピグメントレッド87)、ジクロルジメチルチオインジゴ(C. I. ピグメントバイオレット36)などが挙げられる。
- [0020] キノフタロン顔料としてはキノフタロンイエロー(C. I. ピグメントイエロー138)などが挙げられ、イソインドリノン顔料としてはイソインドリノンイエロー(C. I. ピグメントイエロー139)、C. I. ピグメントイエロー109などが挙げられる。
- [0021] 金属錯体顔料としてはニッケルニトロソイエロー(C. I. ピグメントイエロー153)など、および上記の各種の高級顔料に類似の化学構造を有する色素が挙げられる。

- [0022] 本発明における連結基は、上記の顔料に親水性化合物を結合させるとともに、該親水性化合物のスルホン基やカルボキシル基などの水溶性基が、pHの変化による色相の変化や耐光性の低下などを顔料にもたらすことを遮断する機能を有する基である。例えば、アルキレン基(好ましくは炭素数1〜30)、s-トリアジニル基、s-トリアジニルー(2, 4-)ジアミノ基、s-トリアジニルー(2, 4-)ジオキシ基、s-トリアジニルー(2-)アミノ-(4-)オキシ基、s-トリアジニルー(2, 4-)ジアミノアルキル基、s-トリアジニルー(2-)アミノアルキルー(4-)オキシ基などから選ばれる。
- [0023] 本発明における親水性化合物とは、従来公知のアニオン性、カチオン性および／またはノニオン性の親水基を有する化合物である。例えば、カルボキシル基、スルホン基、硫酸エステル基、燐酸エステル基などのアニオン性基、1級〜3級アミノ基、第4級アンモニウム基などのカチオン性基、アルコール性水酸基、ポリエチレングリコール基、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル基などのノニオン性基、ポリエチレングリコールモノフタレート、ポリエチレングリコールモノサルフェート、ポリエチレングリコールモノホスフェートなどのアニオン・ノニオン性基などを有する化合物が挙げられる。
- [0024] 連結基を介して顔料に導入される上記の親水性化合物の基としては、例えば、下記のような化合物の基が挙げられる。
- (1) 連結基がアルキレン基である親水性化合物の基；
- トリメリット酸モノアミドメチレン基のジナトリウム塩、フタル酸モノアミドメチレン基のモノナトリウム塩、カルボキシメチルアミノメチレン基のナトリウム塩、ジ(カルボキシメチル)アミノメチレン基のジナトリウム塩、グルタミン酸に由来するグルタル酸-1-イミノメチレン基のジナトリウム塩、アスパラギン酸に由来するコハク酸-1-イミノメチレン基のジナトリウム塩、トリメリット酸モノアミドエチレン基のジナトリウム塩、フタル酸モノアミドエチレン基のモノナトリウム塩、トリメリット酸モノアミドプロピレン基のジナトリウム塩、フタル酸モノアミドプロピレン基のモノナトリウム塩、スルホコハク酸モノアミドメチレン基のジナトリウム塩、スルホフタル酸モノアミドメチレン基のジナトリウム塩、トリメリット酸(メキシポリエチレングリコールモノエステル)モノアミドメチレン基のモノナトリウム塩など。
- [0025] (2) 連結基がs-トリアジニル基である親水性化合物の基；

4, 6-ビス(3', 4'-ジカルボキシフェニレンアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のテトラナトリウム塩、4, 6-ビス(4'-カルボキシフェニルアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス(カルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス[ジ(カルボキシメチル)アミノ]-s-トリアジニル-2-アミノ基のテトラナトリウム塩、4, 6-ビス(プロピオン酸-1-アミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス(グルタル酸-1-アミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のテトラナトリウム塩、4, 6-ビス(コハク酸-1-アミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス(スルホエチルアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス(N-メチル-スルホエチルアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス(ポリオキシエチレンアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノ基、4, 6-ビス(3', 4'-ジカルボキシフェニレンアミノ)-s-トリアジニル-2-オキシ基のテトラナトリウム塩、4, 6-ビス(カルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニル-2-オキシ基のジナトリウム塩、4, 6-ビス(3', 4'-ジカルボキシフェニレンアミノ)-s-トリアジニル-2-アミノメチル基のテトラナトリウム塩、4, 6-ビス[ジ(カルボキシメチル)アミノ]-s-トリアジニル-2-アミノメチル基のテトラナトリウム塩などが挙げられる。

[0026] 本発明の親水性色素の合成方法としては、例えば、下記のような方法が挙げられる。

- (1) 顔料あるいはその誘導体に連結基を形成する多官能性反応性化合物を反応させ、次いで該反応生成物と反応する親水性化合物(あるいは潜在性親水基を有する親水性化合物の前駆体)を反応させ、前駆体の場合はさらに潜在性親水基を親水基に変える方法、
- (2) 親水性化合物あるいはその前駆体を、連結基を形成する多官能性反応性化合物と反応させ、次いで該反応生成物を顔料あるいはその誘導体に反応させる方法、
- (3) 親水性化合物あるいはその前駆体を、連結基を形成する多官能性化合物を介して顔料の中間体あるいはその誘導体に反応させ、次いで得られた反応生成物を用いて顔料とする方法などが挙げられる。

[0027] 上記の各製造方法の例をさらに具体的に説明する。

上記(1)の方法

例えば、予めシアヌルクロライドに2モル当量のイミノジ酢酸、1モル当量のアンモニアを反応させた2-アミノ-4, 6-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジン合成する。銅フタロシアニンブルー顔料を濃硫酸に溶解し、パラホルムアルデヒドを反応させてメチロール基置換体を合成する。次いで上記で得た2-アミノ-4, 6-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジンを反応させ、4', 6'-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル銅フタロシアニンを合成する。次いでカルボン酸基を水酸化ナトリウム水溶液で中和することによって4', 6'-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル銅フタロシアニンナトリウム塩が得られる。上記親水性色素において、s-トリアジニルアミノメチル基が連結基であり、カルボキシメチルアミノ基が親水基であるカルボン酸ナトリウム塩基を連結し、顔料を可溶化させる機能を有する。4', 6'-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル基の個数は反応させるモル比によって変えられる。銅フタロシアニンの場合には、該銅フタロシアニンから誘導された親水性色素を可溶化するには1分子あたり平均凡そ3個ないし4個以上のカルボン酸ナトリウム塩の置換基が必要である。他の顔料についても上記と同様に反応させ、本発明の親水性色素を合成することができる。

[0028] 上記(2)の方法

例えば、トリメリット酸イミドにホルムアルデヒドを反応させてメチロール基置換体を合成する。銅フタロシアニンブルー顔料を濃硫酸に溶解し、トリメリット酸イミドのメチロール置換体と反応させ、トリメリット酸イミドメチル銅フタロシアニンを合成する。次いでイミド基を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解することによってトリメリット酸アミドメチル銅フタロシアニンナトリウム塩が得られる。上記親水性色素において、メチレン基が連結基を形成し、トリメリット酸アミド(ジカルボキシ安息香酸アミド)基が、親水基であるカルボン酸ナトリウム塩基を連結し、顔料を可溶化させる。トリメリット酸アミドメチレン基の個数は、反応させる原料のモル数によって変えられる。潜在性親水基を有する前駆体の潜在性親水基としては、例えば、カルボン酸低級アルキル(C1-C3)エステル基、カルボン酸アミド基などが挙げられる。他の顔料についても同様に反応させ、親水性色素を合成することができる。

[0029] また、別の合成例として、例えば、シアヌルクロライドに2モル当量のイミノジ酢酸(あ

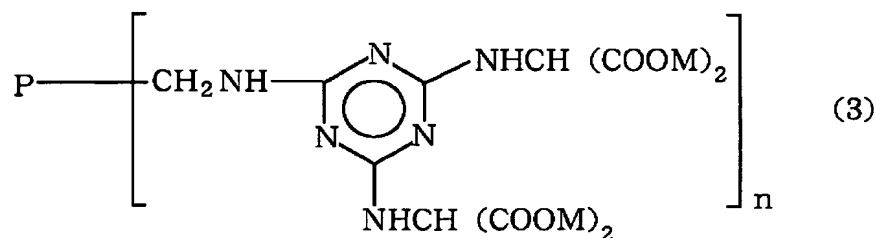
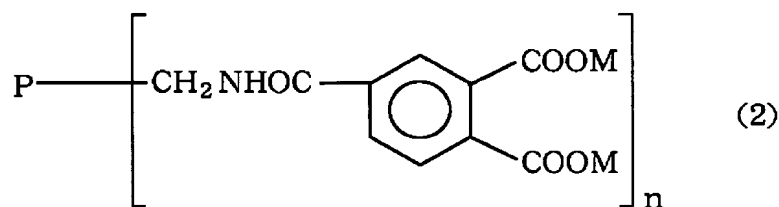


るいはそのジメチルエステル)を反応させ、2-クロル-4, 6-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジン(あるいはそのジメチルエステル)を合成する。得られたトリアジン誘導体の塩素をアミノ基を有する顔料、例えば、ピグメントレッド177のアミノ基に反応させ、赤色の親水性色素を得る。また、ペリレンテトラカルボン酸ビス(アミノフェニルイミド)のイミノ基に反応させ(ジメチルエステルの場合はさらに加水分解して)、赤色の親水性色素を得る。上記親水性色素において、s-トリアジニルアミノ基が連結基となり、カルボン酸ナトリウム塩基を連結している。

[0030] 上記(3)の方法

例えば、2, 4-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-6-(アミノ)フェニルアミノ-s-トリアジンをペリレンテトラカルボン酸無水物に反応させ、赤色の親水性色素を得る。また、2', 4'-ビス(ジブトキシカルボニルアミノ)-s-トリアジニル-6'-(4-アミノ)フタロジニトリルとフタロジニトリルとをモル比2:2で塩化銅とともにフタロジニトリル法に準じて反応させて、銅フタロシアニン誘導体を得る。該誘導体をアルカリ加水分解して2', 4'-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニル-6'-(4-アミノ)銅フタロシアニンのナトリウム塩を得る。上記親水性色素においてs-トリアジニルアミノ基が連結基となり、カルボン酸ナトリウム塩基を連結させている。

[0031] 本発明において特に好ましい親水性色素としては、下記一般式(2)または(3)で表される色素が挙げられる。



- [0032] 上記式中のPは有機顔料分子を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、低級アルキルアンモニウム基、または低級アルカノールアンモニウム基を表し、nは1〜4である。上記顔料としては、例えば、銅フタロシアニン顔料(C. I. ピグメントブルー15)、キナクリドン顔料(C. I. ピグメントバイオレット19)、フラバンスロン顔料(C. I. ピグメントイエロー24)が挙げられる。
- [0033] 本発明の水溶性着色剤は、以上の本発明の親水性色素と水性媒体とからなることを特徴としている。該水性着色剤の好適例はインクジェット用インクである。このようなインクとしては、色相的にはシアン、マゼンタ、イエロー色の3色インク、さらにスカイブルー、ピンク色を加えた5色インク、3色インクにオレンジ、グリーン、バイオレット色インクを加えた6色インク、それらにブラックインクを加えたインクの組合せなどが挙げられ、これらのインクは本発明の前記親水性色素を色材として含有している。
- [0034] 本発明のインク中における親水性色素の含有量は、印字画像の発色濃度、彩度、光沢などの印字画質を十分に満足させ、乾燥性、耐擦過性などの堅牢性を満足させる含有量であり、また、インクとしての粘度および保存安定性を満足させる含有量である。これらの点から親水性色素の含有量は、インクの0.5〜20質量%、好ましくは1〜10質量%である。
- [0035] また、本発明のインク中には、形成されるインクの耐摩擦性などの物性、印字のシャープさや光沢などの印字品質のさらなる向上のために、必要に応じて親水性重合体を含有させてもよい。このような親水性重合体としては、従来からインクに使用されている従来公知のアルカリ可溶性重合体が好ましい。好ましいアルカリ可溶性重合体は、インク中の親水性色素の溶解助剤として作用するとともに、親水性色素のバインダーとしても作用する。このような親水性重合体としては、アルカリ水溶液に可溶な重合体であれば特に限定されないが、重量平均分子量が50,000以下、好ましくは、40,000以下の重合体を使用するのが、インク中における親水性色素の溶解安定性の点からも好ましい。
- [0036] 上記の親水性重合体としては、親水性モノマーと疎水性モノマーとからなる親水性ランダム共重合体、親水性グラフト共重合体あるいは親水性ブロック共重合体などが挙げられる。ここで親水性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸など

の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、それらのエチレングリコールエステル、ポリエチレングリコールエステル、アルコキシポリエチレングリコールエステルなど；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和2塩基酸およびそれらのハーフアルキル(C1-C18)エステル、ハーフアミド、ジ(エチレングリコールモノエステル)、ジ(ポリエチレングリコールモノエステル)、ジ(アルコキシポリエチレングリコールエステル)など；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などが挙げられ、疎水性モノマーとしては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン誘導体；ビニルナフタレン誘導体；(メタ)アクリル酸の脂肪族、脂環式、芳香族アルコール(C1-C30)エステル、アルコキシ(C1-C4)アルキル(C2-C4)エステルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族、脂環式、芳香族アルコールエステルなど；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和2塩基酸の脂肪族、脂環式、芳香族アルコール(C1-C30)ジエステルなど；酢酸ビニル、ブタジエン、イソプレン、エチレン、プロピレン、ブチレンなどが挙げられる。

[0037] 上記において、さらに任意に用いられるコモノマーとしては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。インク中における親水性重合体の含有量は、前記親水性色素に対して5-100質量%が好ましく、さらに好適には8-50質量%である。このような親水性重合体を水性媒体に可溶化するために使用するアルカリとしては、特に限定されないが、例えば、アンモニア、第一級、第二級もしくは第三級の有機アミン(塩基性含窒素複素環化合物を含む)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属からなる群から選ばれる化合物が好ましい。

[0038] 本発明のインクに使用する好適な水性媒体は、水または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、水としては、イオン交換水(脱イオン水)を使用するのが好ましい。なお、インク中の水の含有量は、通常10-70質量%、好ましくは20-50質量%の範囲である。また、水溶性有機溶剤としては、インクの乾燥防止機能や色素の溶解促進などのために使用され、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセリンなどのアルキレン基が

2〜6個の炭素原子を含むアルキレンポリオール;エチレングリコールモノアルキル(C1〜C4)エーテル、ジエチレングリコールアルキル(C1〜C4)エーテル、トリエチレングリコールモノアルキル(C1〜C4)エーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル;N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。インクの乾燥性のコントロールあるいは親水性重合体など、添加する材料の溶解性の向上などのため、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどの炭素数1〜4のアルキルアルコールが必要に応じてインク中に添加することができる。本発明のインクは、上記の成分の他に必要に応じて所望の物性値をもつインクとするために、上記以外の界面活性剤、消泡剤、防腐剤などを添加することができる。さらにノズルにおけるインクの乾燥防止剤として尿素、チオ尿素、エチレン尿素またはそれらの誘導体を含有することもできる。

[0039] 本発明の親水性色素を水性媒体中に溶解に使用する溶解装置は、一般に使用される溶解装置なら如何なるものでもよいが、例えば、攪拌機の付いた加熱、冷却のできる溶解槽、攪拌機コンデンサーなどの付いた反応装置などの従来公知の溶解装置により溶解処理することができる。溶解後、フィルターや遠心分離機などで未溶解成分を除去するなどの手法を用いてもよい。

[0040] また、本発明の親水性色素は、従来インクの色材として使用されている微粒子化した顔料の水性微分散液やスルホン化した顔料、特にスルホン化したカーボンブラック顔料(特開2003-165926公報参照)を混合して使用することができる。また、上記従来の色材を含むインクと本発明の親水性色素を含むインクとを、4色ないし7色インキの内の一色ないし複数色のインクとして使用し、セットインクとして使用してもよい。

[0041] 本発明のインクは、色濃度、彩度などの発色性に優れ、印字品質に優れ、特に印字ヘッドからインク液滴を飛翔させて記録を行うインクジェット記録方式に適したインクである。また、本発明の水性着色剤は、湿式電子印刷用湿式現像剤や水性グラビヤインク、水性フレキソインクなどの印刷インクの着色剤、紙用の着色剤、織布用の捺染剤の着色剤などとしても好適である。

実施例

[0042] 次に具体的な実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、文中の「部」および「%」は特に断りのない限り質量基準である。

<実施例1>

(a) 親水性色素溶液の調製

トリメリット酸イミドを濃硫酸に溶解し、1.2倍当量のパラホルムアルデヒドを反応させてメチロール置換体を合成する。そこに銅フタロシアニンブルー顔料(C. I. ピグメントブルー15)を添加および溶解し、トリメリット酸イミドのメチロール置換体を反応させ、反応混合物を大量の氷水中に注入して反応生成物を析出させ、濾過、洗浄し、トリメリット酸イミドメチル銅フタロシアニンを得た。次いで、常法に従って水酸化ナトリウム水溶液を加えて加水分解反応を行なった。不溶解分を濾別して除去した。得られたトリメリット酸アミドメチル銅フタロシアニンナトリウム塩の青色水溶液を希酢酸を加えて酸性にして再析出させ、水洗および乾燥して銅フタロシアニンのトリメリット酸モノアミドメチル誘導体を得た。置換度は凡そ2.5であった(以下、青色顔料誘導体-1と称する。)

同様にして、銅フタロシアニンブルー顔料に代えて、キナクリドン顔料(C. I. ピグメントバイオレット19)を反応させてキナクリドンのトリメリット酸モノアミドメチル誘導体を得た(以下、赤色顔料誘導体-1と称する。)

同様にして、フラバンスロン顔料(C. I. ピグメントイエロー24)を反応させてトリメリット酸モノアミドメチル誘導体を得た(以下、黄色顔料誘導体-1と称する。)

[0043] (b) プリンター用インクの調製

青色顔料誘導体-1の乾燥物を10部とり、ほぼ当量の水酸化ナトリウムを含むアルカリ水溶液80部に添加し攪拌した。pHを見ながらアルカリ水溶液を加え、1時間攪拌し、上記青色顔料誘導体-1を溶解した。溶解後pHを8.0〜8.5に調整し、遠心分離処理し、青色顔料誘導体-1の濃度を10%に調整した。上記で得た10%色素水溶液60部に対し、エチレングリコール10部、グリセリン20部、サーフィノール82(エア・プロダクツ社製)1部、水9部の混合液40部を加え、十分攪拌した後、ポアサイズ5 $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過を行い、プリンター用シアン色インクを得た。

同様にして、上記の青色顔料誘導体-1に代えて赤色顔料誘導体-1および黄色

顔料誘導体-1を使用して10%マゼンタ色色素水溶液および10%イエロー色色素水溶液をつくり、プリンター用マゼンタ色インクおよびイエロー色インクを調製した。

[0044] (c) プリンター用インクの評価

上記(b)で得られたインクをインクカートリッジに充填し、プリンターによりインクジェット用光沢紙Photolike QP(コニカ社製)にベタ印刷を行った。1日間室内に放置後、マクベスRD-914(マクベス社製)を用いて光学濃度を、色彩色差計(CR-321、ミノルタ社製)を用いて彩度を、micro-TRI-gloss(BYK社製)を用いて60°グロスをそれぞれ測定した。また、縦、横の直線を印刷し、ヨレの度合いを目視により観察し、印字品質の評価とした。さらに耐光性を評価するため印刷物を耐光性促進試験装置(アイスーパーUVテスター;岩崎電気社製)により照射強度60mW/cm<sup>2</sup>、温度63℃で15時間紫外線照射を行い、試験前後の光学濃度、彩度を測定した。得られた結果を表1に示す。

[0045]

表1

実施例1のインク				シアン色	マゼンタ色	イエロー色
印字画像性能	印字画質	光学濃度		2.55	1.92	2.04
		彩度		60.8	76.2	90.5
		印字ヨレ		◎	◎	◎
		60°グロス		99	105	103
	耐光性	光学濃度	試験前	2.55	1.92	2.04
			試験後	2.50	1.33	1.85
		彩度	試験前	60.8	76.2	90.5
			試験後	55.4	56.4	70.6

印字ヨレ評価 ◎：ヨレなし  
○：ほとんどヨレなし  
×：ヨレあり

[0046] <比較例1>

市販の染料インクを用いて実施例1(c)と同様なインク評価を行い、結果を表2に記した。

[0047]

表2

比較例1のインク				シアン色	マゼンタ色	イエロー色
印字画像性能	印字画質	光学濃度		2.51	2.06	2.24
		彩度		55.3	83.4	118
		印字ヨレ		◎	◎	◎
		60° グロス		45	52	53
	耐光性	光学濃度	試験前	2.51	2.06	2.24
			試験後	2.29	0.21	0.90
		彩度	試験前	55.3	83.4	118
			試験後	49.4	12.8	62.2

印字ヨレ評価 ◎：ヨレなし

○：ほとんどヨレなし

×：ヨレあり

[0048] 表1、2から明らかなように、本発明によるインクは、印字品質において光学濃度、彩度、印字ヨレなどは市販の染料インクと同等であり、印刷物のグロスと耐光性が染料インクに比べ極めて優れていた。

[0049] <実施例2>

(a) (親水性色素溶液の調製)

銅フタロシアニンブルー顔料を濃硫酸に溶解し、2倍当量のパラホルムアルデヒドを反応させてメチロール置換体を合成する。次いで2-アミノ-4, 6-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジンと反応させ、4', 6'-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル銅フタロシアニンと合成する。カルボン酸基を水酸化ナトリウム水溶液で中和して溶解させ、不溶解分を濾別および除去した。次いで、得られた4', 6'-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル銅フタロシアニンナトリウム塩の青色水溶液を希酢酸を加えて酸性にして色素を再析出させ、水洗および乾燥して4', 6'-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル銅フタロシアニンを得た。置換度は凡そ1.5であった(以下、青色顔料誘導体-2と称する。 )。

[0050] 同様にして、銅フタロシアニンブルー顔料に代えて、キナクリドン顔料(C. I. ピグメ

ントバイオレット19)を反応させてキナクリドン<sup>4'</sup>, 6'-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル誘導体を得た(以下、赤色顔料誘導体-2と称する。)。同様に、フラバンスロン顔料(C. I. ピグメントイエロー24)を反応させて<sup>4'</sup>, 6'-ビス(ジカルボキシメチルアミノ)-s-トリアジニルアミノメチル誘導体を得た(以下、黄色顔料誘導体-2と称する。)

[0051] (b) プリンター用インクの調製

青色顔料誘導体-2の乾燥物20部をほぼ当量の水酸化ナトリウムを含むアルカリ水溶液80部に添加し攪拌した。pHを見ながらアルカリ水溶液を加え、1時間攪拌し、溶解した。溶解後pHを8.0〜8.5に調整し、遠心分離処理し、濃度を15%に調整した。上記で得た15%色素水溶液60部に対し、エチレングリコール10部、グリセリン20部、サーフィノール82(エア・プロダクツ社製)1部、水9部の混合液40部を加え、十分攪拌した後、ポアサイズ5  $\mu$ mのメンブランフィルターで濾過を行い、プリンター用シアン色インクを得た。

[0052] 同様に、上記の青色顔料誘導体-2に代えて赤色顔料誘導体-2および黄色顔料誘導体-2を使用して15%マゼンタ色色素水溶液および15%イエロー色色素水溶液をつくり、プリンター用マゼンタ色インクおよびイエロー色インクを調製した。

[0053] (c) プリンター用インクの評価

上記(c)で得られたインクを実施例1に記した方法により評価し、結果を表3に記した。



[0054]

表 3

実施例 2 のインク			シアン色	マゼンタ色	イエロー色
印字画像性能	印字画質	光学濃度	2.23	2.03	2.16
		彩度	62.5	80.4	92.4
		印字ヨレ	◎	◎	◎
		60° グロス	100	99	96
	耐光性	光学濃度	試験前	2.23	2.03
			試験後	1.90	1.70
		彩度	試験前	62.5	80.4
			試験後	55.4	50.2

印字ヨレ評価 ◎：ヨレなし

○：ほとんどヨレなし

×：ヨレあり

[0055] 表3から明らかなように、本発明によるインクは、印字品質において光学濃度、彩度、印字ヨレなどは市販の染料インクと同等であり、印刷物のグロスと耐光性が染料インクに比べ極めて優れていた。

#### 産業上の利用可能性

[0056] 本発明によれば、水性着色剤、特にプリンター用のインクにおいて、彩度、光沢、濃度、耐光性、耐摩擦性などの印字品質に優れた画像を与える色素、長期保存性、機上安定性などの物性に優れたインクを与える親水性色素が提供される。

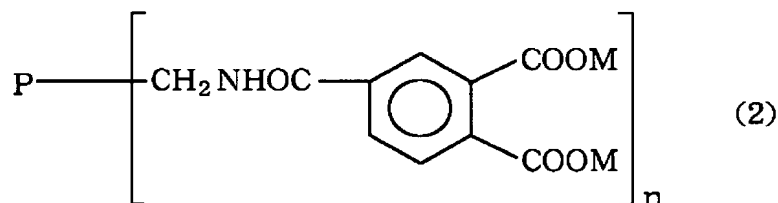
## 請求の範囲

- [1] 下記の一般式(1)で表されることを特徴とする画像記録用親水性色素。

[有機顔料]—[連結基]—[親水性化合物] (1)

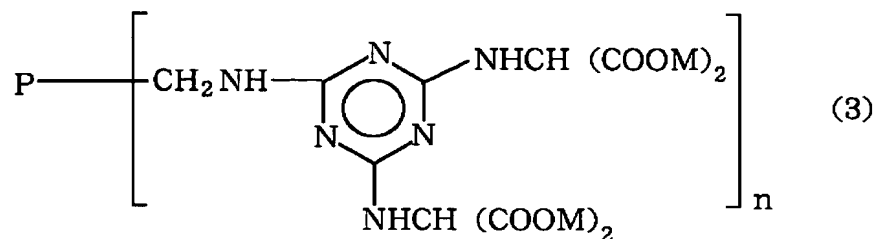
(上記式における[有機顔料]はそれ自身親水性基を有しない疎水性色素であり、[連結基]は上記「有機顔料」と「親水性化合物」とを連結するとともに、上記「有機顔料」に対する「親水性化合物」の影響を遮断する基であり、[親水性化合物]はアニオン性、カチオン性および／またはノニオン性の親水性化合物である。)

- [2] 前記疎水性色素が、フタロシアニン、アンスラキノン、ペリレン、ペリノン、ジオキサジン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、インジゴ・チオインジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、金属錯体、アゾ、高分子アゾ、アゾメチン基を含むアゾおよびアゾメチン顔料からなる群から選ばれる請求項1に記載の親水性色素。
- [3] 前記連結基が、アルキレン基、s-トリアジニル基、s-トリアジニルー(2, 4-)ジアミノ基、s-トリアジニル(2, 4-)ジオキシ基、s-トリアジニルー(2-)アミノ(4-)オキシ基、s-トリアジニルー(2, 4-)ジアミノアルキル基、s-トリアジニルー(2-)アミノアルキルー(4-)オキシ基からなる群から選ばれる請求項1に記載の親水性色素。
- [4] 下記一般式(2)で表される請求項1に記載の親水性色素。



(上記式中のPは有機顔料分子を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、低級アルキルアンモニウム基、または低級アルカノールアンモニウム基を表し、nは1〜4である。)

- [5] 下記一般式(3)で表される請求項1に記載の親水性色素。



(上記式中のPは有機顔料分子を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、低級アルキルアンモニウム基、または低級アルカノールアンモニウム基を表し、nは1〜4である。)

- [6] 請求項1に記載の親水性色素と水性媒体とからなることを特徴とする画像記録用水性着色剤。
- [7] 請求項1に記載の親水性色素あるいは請求項6に記載の水性着色剤を使用することを特徴とする画像記録方法。
- [8] 請求項7に記載の画像記録方法によって得られたことを特徴とする画像記録物。
- [9] 請求項1に記載の親水性色素あるいは請求項6に記載の水性着色剤を、画像記録剤として搭載していることを特徴とする画像記録装置。
- [10] インクジェットプリンターである請求項9に記載の画像記録装置。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008204

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09B69/00, 5/22, 47/16, 48/00, B41M5/00, C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09B69/00, 5/22, 47/16, 48/00, B41M5/00, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-275387 A (Ricoh Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Full text (Family: none)	1-3, 6-10 4, 5
X A	JP 5-222328 A (Ricoh Co., Ltd.), 31 August, 1993 (31.08.93), Full text (Family: none)	1-3, 6-10 4, 5
X A	JP 2002-309118 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Full text (Family: none)	1, 2, 6-10 3-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August, 2004 (17.08.04)

Date of mailing of the international search report

14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09B69/00, 5/22, 47/16, 48/00, B41M5/00, C09D11/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09B69/00, 5/22, 47/16, 48/00, B41M5/00, C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN)

CAPLUS (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-275387 A (株式会社リコー) 2002.09.25, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6-10 4, 5
X A	JP 5-222328 A (株式会社リコー) 1993.08.31, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6-10 4, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.08.2004

国際調査報告の発送日

14.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

3235

電話番号 03-3581-1101 内線 3441

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-309118 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 10. 23, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 6-10 3-5